

Li₂BaSiO₄:Sm³⁺ 荧光粉的制备与性能研究

游潘丽

西昌学院工程技术学院, 四川 西昌 615013

摘要 采用高温固相法合成 Li₂BaSiO₄:Sm³⁺ 荧光粉, X-射线衍射(XRD)结果表明, 850 °C 高温制备的 Li₂BaSiO₄:Sm³⁺ 为六方晶系结构, 随着 Sm³⁺ 掺入量增加, 衍射峰向大角度方向偏移, 晶格畸变增加。该材料在 330~500 nm 处有很强的吸收, 能被近紫外光和蓝光发光二极管(LED)有效激发, 当 Sm³⁺ 质量分数为 1.5% 时发光强度最大, 且 I₆₅₀/I₆₀₇ 比值最小, 表明 Sm³⁺ 优先进入 Li₂BaSiO₄ 对称格位。在 402 nm 激发时, 发出 518、563、607、650 和 707 nm 发射峰, 其中 518 nm 来源于 Li₂BaSiO₄:Sm³⁺ 缺陷发光, 其他 4 个峰来源于 Sm³⁺ 的 ⁴G_{5/2}→⁶H_J (J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2) 发光。由于缺陷发光, Li₂BaSiO₄:Sm³⁺ 的色坐标位于黄光区域, 并分析了缺陷发光机理。

关键词 材料; 发光材料; 缺陷发光; Li₂BaSiO₄:Sm³⁺; 硅酸盐

中图分类号 O482.31 **文章标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.0516002

Synthesis and Properties of Li₂BaSiO₄:Sm³⁺ Phosphor

You Panli

School of Engineering and Technology, Xichang College, Xichang, Sichuan 615013, China

Abstract Sm³⁺-doped Li₂BaSiO₄:Sm³⁺ phosphor is prepared by a solid-state reaction method. Through X-ray diffraction (XRD) data, Li₂BaSiO₄:Sm³⁺ with hexagonal crystal structure is synthesized at 850 °C, and the diffraction peak of XRD move to the high-angle and the lattice distortion increase as increasing the mass fraction of Sm³⁺ ions. The Li₂BaSiO₄:Sm³⁺ material has strong absorption at 330~500 nm and can be excited effectively by near ultraviolet and blue light emitting diode (LED) chip. The maximum emission intensity of Sm³⁺ and the minimum ratio of I₆₅₀/I₆₀₇ are attained by doping 1.5% Sm³⁺. The results suggest that Sm³⁺ ions prior to occupy Ba²⁺ with symmetric lattice in the Li₂BaSiO₄ materials. The emission peaks located at 518, 563, 607, 650 and 707 nm are presented under the excitation of 402 nm. The spectrum of 518 nm is attributed to defect luminescence in Li₂BaSiO₄:Sm³⁺, while others are derived from the emission of ⁴G_{5/2}→⁶H_J (J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2) of Sm³⁺. The color coordinate of Li₂BaSiO₄:Sm³⁺ sites in yellow range due to defect emission, and the formation mechanism for defect luminescence is discussed.

Key words materials; luminescent materials; defect luminescence; Li₂BaSiO₄:Sm³⁺; silicate

OCIS codes 160.2540; 150.5690; 300.6560

1 引 言

硅酸盐具有来源丰富、价格低廉、稳定性良好等特点, 是一类重要的稀土发光基质材料^[1-5], 近年来稀土离子掺杂 Li₂MSiO₄ (M=Ca, Sr, Ba) 硅酸盐材料的发光性能得到了一定的研究和应用。Li₂SrSiO₄:Eu²⁺ 具有较好的显色指数^[1], 掺入 Ce³⁺ 可增强 Eu²⁺ 的发光强度^[6-7]。Dy³⁺、Ce³⁺、Tb³⁺ 和 Pr³⁺ 离子掺杂 Li₂MSiO₄ (M=Ca, Sr, Ba) 荧光粉具有较好的发光性能和良好的热稳定性^[3, 8-11], 可作为白光发光二极管(LED)用发光材料。

Li₂CaSiO₄ 和 Li₂SrSiO₄ 分别为 I42m 四方^[12]和 P3₂1 六方^[1]结构。2009年, Kim 等^[13]利用同步辐射数据报道 Li₂BaSiO₄ 属于六方晶系 P6₃cm 空间群, Z=6, a=0.81 nm, c=1.06 nm, V=0.603 nm³。2010年, Tatsunari 等^[14]根据 X-射线衍射(XRD)实验得出一致结论。何等^[6]、谢等^[15]认为 Li₂BaSiO₄:Eu²⁺ 可能存在一种新结构; 姚等^[16]利用燃烧法合成 Li₂BaSiO₄:Eu²⁺ 和 杨等^[17]采用凝胶-燃烧法合成的 Li₂BaSiO₄:Eu³⁺ 与 Li₂EuSiO₄ 结构一致。从文献报

收稿日期: 2014-11-18; 收到修改稿日期: 2014-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(61368007)、四川省教育厅自然科学基金(15ZA0239, 14ZA0217)

作者简介: 游潘丽(1969-), 女, 博士, 副教授, 主要从事稀土掺杂发光材料方面的研究。E-mail: youpanlizb@163.com

道看,对 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 结构有不同的认识,进一步研究 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 结构及稀土掺杂对其结构的影响十分必要。

稀土 Sm^{3+} 具有丰富的能级,常发出橙红光,是一种重要的激活离子。 Sm^{3+} 掺杂的荧光粉、玻璃、单晶体等发光材料,被广泛应用于显示、照明、激光、光存储和光通讯等方面^[18-21]。 Sm^{3+} 也作为敏化离子或电荷补偿离子,提高激活离子的发光性能。对 Sm^{3+} 掺杂 Li_2MSiO_4 (M=Ca, Sr, Ba) 硅酸盐材料的研究,主要体现在两个方面:1) 是利用 Sm^{3+} 作为电荷补偿离子,增强二价铕离子 (Eu^{2+}) 稳定性,如 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{3+}$ ^[22]; 2) 是通过 $\text{Sm}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ 的能量传递提高 Eu^{3+} 发光强度,如 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ ^[23]。关于 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的结构、激发和发射光谱、最优 Sm^{3+} 掺杂浓度、色坐标及衰减行为还没有系统报道。

本文通过高温固相法合成 Sm^{3+} 掺杂的一系列 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉。该材料在 330~500 nm 有很强的吸收,能被近紫外光和蓝光 LED 芯片有效激发,在 402 nm 激发下,发出位于 518、563、607、650 和 707 nm 的发射峰,其中 518 nm 来源于 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 缺陷发光,563~707 nm 4 个峰来源于 Sm^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{H}_J$ (J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2) 发光。由于缺陷发光作用, $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的色坐标位于黄光区域,并分析了缺陷发光的作用机理。

2 材料的制备和表征

根据 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 物质的计量分别称取分析纯 Li_2CO_3 、 BaCO_3 、 SiO_2 和高纯 Sm_2O_3 (99.99%), 放入玛瑙钵中研磨均匀,在高温炉 850 °C 中煅烧 4 h。将最终产物磨细供性能检测。采用日本岛津公司生产的 XRD 6000 型 X-射线衍射仪分析样品的物相结构,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。用日立 F-7000 型荧光分光光度计测定样品的激发、发射光谱和衰减寿命,激发光源为 150W 氙灯。所有数据均在室温下进行测量。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 结构分析

Sm^{3+} 掺杂分别为 0.5%、1.5% 和 3.0% (摩尔分数,下同) 时, $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 发光材料的 XRD 见图 1, 位于 $16.4^\circ\sim 17.2^\circ$ (左上) 和 $30.2^\circ\sim 31.0^\circ$ (右上) 放大结果见图 1 插图。由于缺乏 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 的 JCPDS 国际标准图谱,把 Tatsunari 等^[14] 报道的 XRD 结果放入图中作为参考。本研究所制备的 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 样品与报道^[14] XRD 图谱十分吻合,表明所制备的发光材料为单相 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 物质。

根据半径和电荷相似原理, Sm^{3+} 掺杂进入 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 中占据 Ba^{2+} 的位置。从图 1 插图可见,随着 Sm^{3+} 掺杂摩尔分数的增加, XRD 谱峰移向大角度,晶格畸变增加。这是由于 Sm^{3+} 比 Ba^{2+} 的半径小所致,表明 Sm^{3+} 已掺入基质。

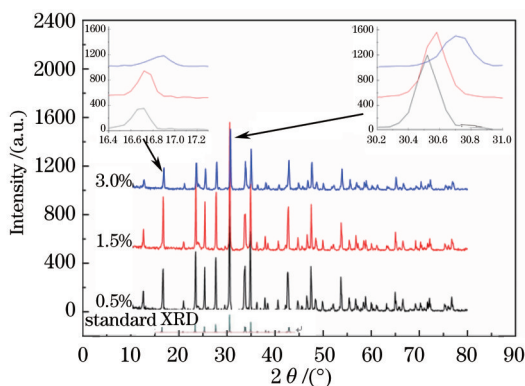


图 1 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ sample

3.2 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的发光性能

图 2 为 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:1.5\%\text{Sm}^{3+}$ 样品在 607 nm 发射峰测得的激发光谱(a)和在 402 nm 激发的发射光谱(b)。从图 2(a)中可以看出, $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:1.5\%\text{Sm}^{3+}$ 的激发光谱分布在 330~500 nm 范围: 343 nm (${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{K}_{17/2}$)、360 nm (${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{D}, {}^6\text{P}_{5/2}$)、374 nm (${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{L}_{17/2}$)、402 nm (${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow{}^6\text{P}_{3/2}$)、436 nm (${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$) 和 450~500 nm (${}^6\text{H}_{5/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{I}_{11/2}, {}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{G}_{7/2}$)^[9], 这些激发峰源于 Sm^{3+} 的 4f→4f 能级间跃迁。最大峰位于 402 nm, 表明用 402 nm 激发时, 样品 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的荧光发光最强。

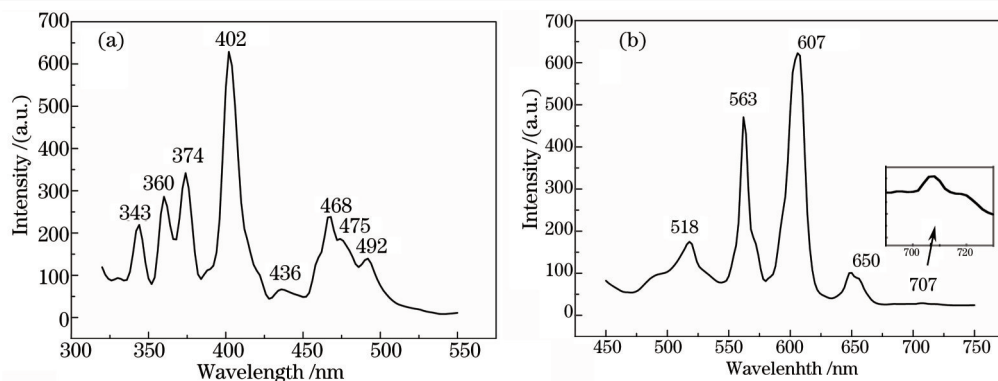


图 2 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:1.5\%\text{Sm}^{3+}$ 样品的(a) 激发和 (b) 发射光谱

Fig.2 (a) Excitation and (b) emission spectrum of $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:1.5\%\text{Sm}^{3+}$ sample

在 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:1.5\%\text{Sm}^{3+}$ 发射光谱图 2(b) 中, 位于 563、607、650 和 707 nm 处的峰来源于 Sm^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) 跃迁^[19], 其中 707 nm 发光较弱。除此之外, 还看见位于 518 nm 处的发光峰, 该发光峰很少被报道, 它来源于 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 缺陷发光。

为了研究 Sm^{3+} 掺杂摩尔分数对发光性能的影响, 制备 Sm^{3+} 摩尔分数分别为 0.5%、1.0%、1.5%、3.0% 和 6.0% 的 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 发光材料, 在相同条件下测试其发射光谱, 如图 3 所示。650 nm 和 607 nm 发光强度比值 I_{650}/I_{607} 与 Sm^{3+} 摩尔分数的关系见图 3 插图。

从图 3 可知, Sm^{3+} 发射强度随 Sm^{3+} 掺杂量的增大而增大, 当 Sm^{3+} 摩尔分数为 1.5% 时达到最大, 继续增加 Sm^{3+} 用量, 因浓度猝灭发光强度下降。Tamur 等^[24] 报道了 Sm^{3+} 离子占据对称性格位时, 在 607 nm 出现典型的发射峰; 当占据非对称性格位的 Sm^{3+} 摩尔分数较高时, 在 650 nm 处出现典型的发射峰。通过分析 Sm^{3+} 摩尔分数与 I_{650}/I_{607} 比值的关系, 可获得 Sm^{3+} 在格位对称性变化的信息。图 3 插图说明, I_{650}/I_{607} 比值随 Sm^{3+} 摩尔分数的增加而减少, 然后又增加。当 Sm^{3+} 摩尔分数为 1.5% 时, I_{650}/I_{607} 比值达到最小, 表明 Sm^{3+} 优先进入对称格位, 随着摩尔分数的继续增加, Sm^{3+} 进入非对称格位的浓度增大。这是由于 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 为六方晶系结构, Ba^{2+} 所在位置具有较高的对称性, Sm^{3+} 优先占据对称性较好的 Ba^{2+} 位置, 在 607 nm 处表现出较大的发光强度; 随着 Sm^{3+} 掺入量的增加, 因为 Sm^{3+} 比 Ba^{2+} 半径小, 晶格畸变增加, 650 nm 处的发光增强, 该研究结果与孙等^[25] 报道的一致。位于 518 nm 处的缺陷发光, 在 Sm^{3+} 摩尔分数为 0.5% 时最小, 随着 Sm^{3+} 摩尔分数的增加而增强, 表明缺陷发光与 Sm^{3+} 的掺入有关, Sm^{3+} 掺入增强缺陷发光。

Sm^{3+} 发光主要位于 550~750 nm 范围内, 表现出橙红光^[26-27], 但由于位于 518 nm 处的缺陷发光, 会影响 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的色坐标。根据图 3 发射光谱, 利用国际照明委员会(CIE)1931 色坐标软件, 计算 Sm^{3+} 摩尔分数从 0.5% 到 6.0% 时的色坐标值为 (0.461, 0.472)、(0.455, 0.471)、(0.467, 0.467)、(0.413, 0.490) 和 (0.434, 0.476), 如图 4 所示。 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 色坐标位于黄光区域, 并随 Sm^{3+} 掺杂量的增加, 由黄光逐渐向黄绿光方向发展, 这是由缺陷发光增强所致。

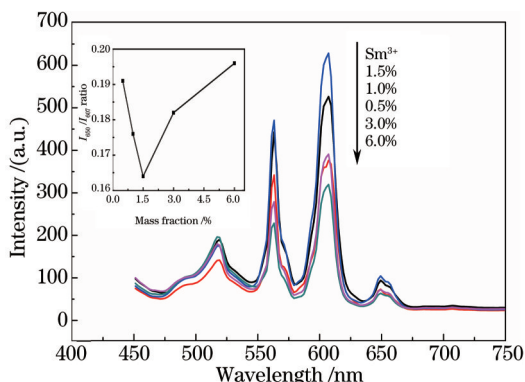


图 3 不同 Sm^{3+} 摩尔分数 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的发射光谱

Fig.3 Emission spectra of $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ with different Sm^{3+} -doped mole fractions

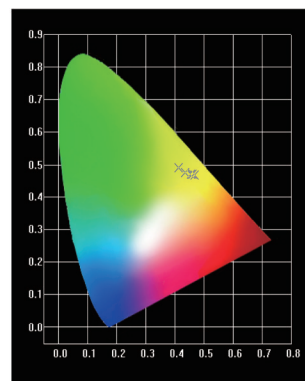


图 4 不同 Sm^{3+} 摩尔分数 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的色坐标

Fig.4 Color coordinate of $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ with different Sm^{3+} -doped mole fractions

在 402 nm 激发和 607 nm 发射条件下,不同掺杂摩尔分数 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的衰减曲线可见图 5(a),其中 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:1.5\%\text{Sm}^{3+}$ 指数衰减拟合曲线如图 5 (b)所示。衰减曲线符合双指数函数 $I(t)=I_0+A_1\exp(-t/\tau_1)+A_2\exp(-t/\tau_2)$ 。式中 $I(t)$ 和 I_0 是时间为 t 和 0 时的发光强度, A_1 和 A_2 是常数, t 是时间, τ_1 和 τ_2 为衰减时间。衰减行为表明 Sm^{3+} 发光和缺陷发光相互作用。不同 Sm^{3+} 掺杂 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的衰减曲线拟合参数见表 1,其中平均寿命由等式 $\tau=(A_1\tau_1^2+A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1+A_2\tau_2)$ 得出。随着 Sm^{3+} 掺杂量的增加,平均衰减时间逐渐减小,这与文献[28]报道的结论一致。

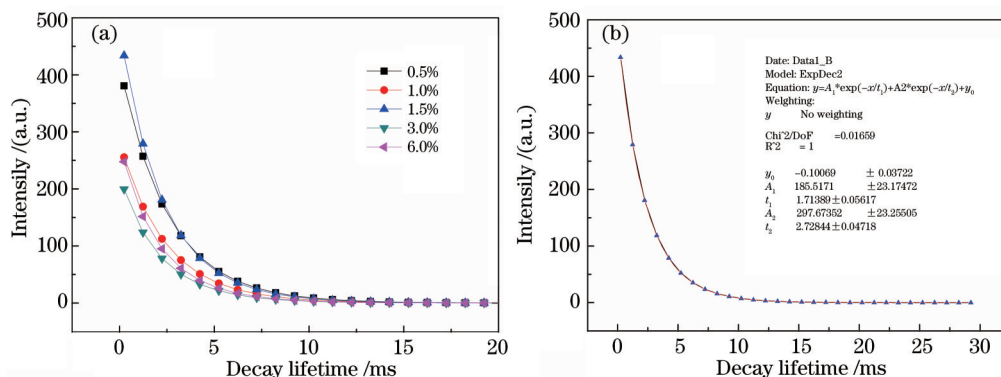


图 5 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的 (a) 衰减曲线和 (b) 衰减拟合曲线

Fig.5 (a) decay curve and (b) decay fitting curve of $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$

表 1 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的拟合常数 A 和衰减时间 τ

Table 1 Fitting constant A and decay time τ of $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$

Sm^{3+} mole fraction /%	A_1	A_2	τ_1/ms	τ_2/ms	τ/ms
0.5	169.2	249.7	2.1	2.9	2.64
1.0	88.7	193.9	1.8	2.8	2.57
1.5	185.5	297.6	1.7	2.7	2.42
3.0	160.9	63.6	2.5	1.2	2.32
6.0	209.6	70.4	2.5	1.23	2.30

3.3 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 缺陷发光

在 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 发射光谱中,除了来源于 Sm^{3+} 离子的 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) 发光峰外,在 518 nm 处还存在一个发光峰。该发光峰很少被报道,它可能来源于 Sm^{3+} 离子或 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 缺陷发光。为了探讨 518 nm 的发光,做了如下工作。

在相同条件下制备了 40% Sm^{3+} 掺杂的 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:40\%\text{Sm}^{3+}$ 发光材料,402 nm 激发的发射光谱如图 6 所示。位于 518 nm 的发光峰清晰可见,且其强度大于 607 nm,这表明 518 nm 不是来源于 Sm^{3+} 离子的发光,因为高浓度 Sm^{3+} 掺杂时该发光峰并不存在。

为了探讨 518 nm 发光峰的来源,制备空白样品 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$,检测其在 402 nm 激发和在 518 nm 发射处对应的激发和发射光谱,如图 7 所示。

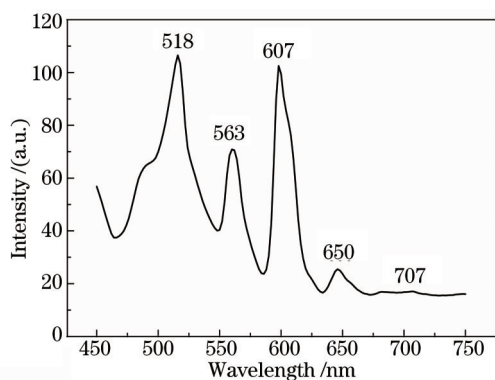


图 6 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:40\%\text{Sm}^{3+}$ 发射光谱

Fig.6 Emission spectrum of $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:40\%\text{Sm}^{3+}$

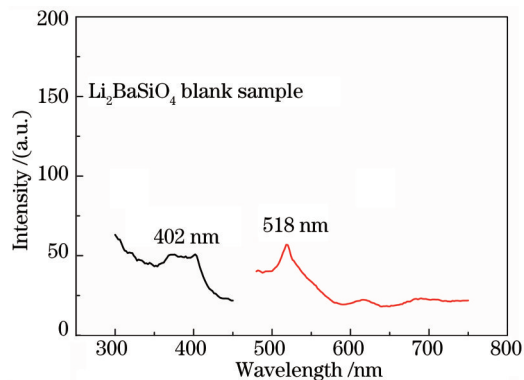


图 7 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 的 (a) 激发和 (b) 发射光谱

Fig.7 (a) Excitation and (b) emission spectra of $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$

图7可见518 nm处的发光峰,表明空白样 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 在402 nm激发下可发光,但该光十分微弱而常被忽略。518 nm发光来源于 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 中的缺陷发光,因碱金属锂化合物具有较高的蒸汽压,在高温作用下很容易产生锂空位 V_{Li}^{\cdot} 和氧空位 V_{O}^{\cdot} ,形成肖特基对($V_{\text{Li}}^{\cdot} + 1/2 V_{\text{O}}^{\cdot}$)缺陷进行电荷补偿^[29]。为减少这些缺陷,在制备这类物质时常掺入过量的 Li_2CO_3 ^[1]补偿。

当 Sm^{3+} 掺入 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 取代 Ba^{2+} 时,因电荷不匹配进一步形成缺陷。从电荷平衡的角度考虑,2个 Sm^{3+} 替代3个 Ba^{2+} 形成2个带一个单位正电荷的缺陷($2 Sm_{\text{Ba}}^{\cdot}$)和一个带两个单位负电荷的缺陷($V_{\text{Ba}}^{\cdot\cdot}$)。 Sm^{3+} 离子与缺陷发光位置不同,为发现该缺陷发光提供了条件。随着 Sm^{3+} 摩尔分数增加, $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 晶格畸变增加,平均衰减时间减少,缺陷发光增强,说明 Sm^{3+} 掺入对缺陷发光起到重要作用。 Sm^{3+} 掺杂发光材料常形成缺陷,利用缺陷(陷阱)提高长余辉发光材料性能^[29]。

Vijay等^[30]在研究 $\text{MgSrAl}_6\text{O}_{17}:\text{Sm}^{3+}$ 性能中,发现其发射光谱中有一个520 nm左右的发光峰,表明 Sm^{3+} 掺杂的发光材料在此位置存在发光。缺陷发光在一些文献中也有报道, ZnO 的绿光发射来源于缺陷发光^[31];在高温合成 ReOBr 过程中,由于溴的挥发形成溴空位缺陷而发光^[32]。

为进一步探讨518 nm发光来源,测试 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:1.5\%\text{Sm}^{3+}$ 在518 nm处发光的寿命。位于518 nm的发光衰减很快,大约为100 ns,与 Sm^{3+} 发光寿命数毫秒相差较大,与文献中 ZnO 缺陷发光寿命的数量级吻合^[33],表明518 nm处的发光来源于缺陷发光。

综上所述,518 nm发光来源于 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 中的缺陷发光, Sm^{3+} 掺杂增强了缺陷发光。在 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 中,缺陷[Li/O空位、 $\text{Sm}^{3+}(\text{Ba}^{2+})/\text{O}$]如何相互作用需进一步研究。

4 结 论

采用高温固相法合成了六方晶系的 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 发光材料,随着掺入 Sm^{3+} 含量的增加,XRD衍射峰向大角度方向偏移,晶格畸变增加。当 Sm^{3+} 摩尔分数为1.5%时,发光强度最大, I_{650}/I_{607} 比值最小;随着 Sm^{3+} 掺杂量增加, Sm^{3+} 所处格位对称性下降, I_{650}/I_{607} 比值增大。 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 激发峰位于330~500 nm之间,适合紫外和蓝光LED激发,在402 nm激发时,除了位于563、607、650和707 nm处的 Sm^{3+} 发射峰,还有 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 缺陷发光峰(518 nm),它是锂/氧空位和 Sm^{3+} 不等价取代缺陷联合作用的结果。

参 考 文 献

- 1 Saradhi M P, Varadaraju U V. Photoluminescence studies on Eu^{2+} -activated $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ -a potential orange-yellow phosphor for solid-state lighting[J]. Chem Mater, 2006, 18(22): 5267-5272.
- 2 You Panli, Hu Yuebo. Synthesis and properties of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ phosphor with color-tunable white lighting[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(5): 0516001.
游潘丽, 胡曰博. $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 可调白光发光材料的制备和性能研究[J]. 光学学报, 2014, 34(5): 0516001.
- 3 You P L, Yin G F, Chen X C, et al.. Luminescence properties of Dy^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ for NUV-excited white LEDs[J]. Opt Mater, 2011, 33(11): 1808-1812.
- 4 You Panli, Yin Guangfu, Huang Zhongbing, et al.. Research on the luminescent properties of $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ [J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2012, (3): 35-37.
游潘丽, 尹光福, 黄忠兵, 等. $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 发光性能研究[J]. 四川有色金属, 2012, (3): 35-37.
- 5 Yang Ying, Chen Yongjie, Geng Xiujian, et al.. Synthesis and spectral property of $\text{Li}_2\text{MSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (M=Ba,Sr) red phosphor[J]. New Chem Mater, 2014, 42(6): 184-189.
杨 英, 陈永杰, 耿秀娟, 等. 红色发光粉 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (M=Ba,Sr)的合成与光谱性能[J]. 化工新型材料, 2014, 42(6): 184-189.
- 6 He H, Fu R L, Gao Y G, et al.. $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ energy transfer mechanism in the $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ phosphor[J]. Opt Mater, 2010, 32(5): 632-636.
- 7 Kim T G, Lee H S, Lin C C, et al.. Effects of additional Ce^{3+} doping on the luminescence of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ yellow phosphor[J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(6): 061904.
- 8 Dotsenko V P, Levshov S M, Berezovskaya I V, et al.. Luminescent properties of Eu^{2+} and Ce^{3+} ions in strontium litho-silicate $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ [J]. J Lumin, 2011, 131(2): 310-315.

- 9 You P L. Study on the morphology and thermal stability of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ materials[J]. *Adv Mater Res*, 2014, 989–994: 437–440.
- 10 Xie Mubiao, Hou Dejian, Deng Jianping, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphors[J]. *Mater Rev*, 2013, 27(S1): 183–185.
谢木标, 侯得健, 邓剑萍, 等. $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的制备及发光特性[J]. *材料导报*, 2013, 27(S1): 183–185.
- 11 Rao Y, Hu X Y, Liu T, *et al.*. Pr^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ red phosphor for white LEDs[J]. *J Rare Earth*, 2011, 29(3): 198–201.
- 12 Gard J A, West A R. Preparation and crystal structure of $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ and isostructural $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$ [J]. *Solid State Chem*, 1973, 7(4): 422–427.
- 13 Kim J, Ahn D, Kulshreshtha C, *et al.*. Lithium barium silicate, $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$, from synchrotron powder data[J]. *Acta Cryst*, 2009, C65: i14–i16.
- 14 Kudo T, Hirano Y, Mommak, *et al.*. Electron density distribution and crystal structure of lithium barium silicate, $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ [J]. *Powder Diffr*, 2010, 25(4): 336–341.
- 15 Xie M B, Luo C Y. Synthesis and luminescence properties of $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. *Phys Status Solidi–Rap Res Lett*, 2012, 6(9–10): 412–414.
- 16 Yao S S, Chen D H. Combustion synthesis and luminescent properties of a new material $\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{SiO}_4:\text{B}^{3+}$ for ultraviolet light emitting diodes[J]. *Optics & Laser Technol*, 2008, 40(3): 466–471.
- 17 Yang Ying, Chen Yongjie, Xiao Linjiu, *et al.*. Effect of Eu^{3+} doping on luminescent properties of the phosphor $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Mater Rev B*, 2014, 28(12): 7–9.
杨 英, 陈永杰, 肖林久, 等. Eu^{3+} 掺杂对 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 荧光粉发光性能的影响[J]. *材料导报*, 2014, 28(12): 7–9.
- 18 Kaur P, Kaur S, Singh G P, *et al.*. Sm^{3+} doped lithium aluminoborate glasses for orange coloured visible laser host material[J]. *Solid State Commun*, 2013, 171: 22–25.
- 19 Yang F, Yang Z P, Yu Q M, *et al.*. Sm^{3+} -doped $\text{Ba}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ orange reddish emitting phosphor[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc*, 2013, 105: 626–631.
- 20 Kaur P, Kaur S, Singh G P, *et al.*. Cerium and samarium codoped lithium aluminoborate glasses for white light emitting devices[J]. *J Alloys Comp*, 2014, 588: 394–398.
- 21 Nawaz F, Sahar M R, Ghoshal S K, *et al.*. Spectral investigation of $\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped sodium tellurite glass[J]. *Chin Opt Lett*, 2013, 11(6): 061605.
- 22 Liu L J, You P L, Yin G F, *et al.*. Preparation and photoluminescence properties of the Eu^{2+} , Sm^{3+} co-doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ phosphors[J]. *Curr Appl Phys*, 2012, 12(4): 1045–1051.
- 23 Yu H, Zi W W, Lan S, *et al.*. Photoluminescence characteristics of novel red emitting phosphor $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} for white light emitting diodes[J]. *Mater Res Innov*, 2012, 16(4): 298–302.
- 24 Tamura Y, Shibukawa A. Optical studies of $\text{CaS}:\text{Eu}$, Sm infrared stimuable phosphors[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32(7R): 3187–3196.
- 25 Sun Xiaolin, Zhang Guilan, Tang Guoqing, *et al.*. The relationship between Sm^{3+} luminescence properties and the site symmetry[J]. *Acta Sci Nat Univ Nankaiensis(Natural Science Edition)*, 1999, 32(3): 88–91.
孙小琳, 张桂兰, 汤国庆, 等. $\text{CaS}:\text{Sm}^{3+}$ 中 Sm^{3+} 的发光特性与其格位对称性的相关性[J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 1999, 32(3): 88–91.
- 26 Zuo Mingyang, Yang Dingming, Wei Le. Synthesis and photoluminescence properties of Sm^{3+} doping $\text{BaCeO}_3:\text{Sm}^{3+}$ phosphor[J]. *J WuHan Univ Tech*, 2013, 35(7): 21–25.
左明扬, 杨定明, 魏 乐. Sm^{3+} 掺杂 BaCeO_3 基发光材料的制备及发光性能[J]. *武汉理工大学学报*, 2013, 35(7): 21–25.
- 27 Zhang J C, Wu X L, Zhu J F, *et al.*. Luminescence properties of a novel $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for white light emitting diodes[J]. *Opt Commun*, 2014, 332: 223–226.
- 28 Yang Zhiping, Han Yue, Song Yanchun, *et al.*. Preparation and luminescence properties of $\text{Ba}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_5:x\text{Sm}^{3+}$ red-emitting phosphor [J]. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(3): 469–472.
杨志平, 韩 月, 宋延春, 等. 红色荧光粉 $\text{Ba}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_5:x\text{Sm}^{3+}$ 的制备及发光性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(3): 469–472.
- 29 Clabau F, Rocquefelte X, Mercier T L, *et al.*. Formulation of phosphorescence mechanisms in inorganic solids based on a new model of defect conglomeration[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(14): 3212–3220.
- 30 Vijay S, Watanabe S, Rao T K G, *et al.*. Luminescence and defect centres in $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Sm}^{3+}$ phosphor[J]. *J Non Crystalline Solids*, 2010, 356(23–24): 1185–1190.
- 31 Meng X Q, Shen D Z, Zhang J Y, *et al.*. The structural and optical properties of ZnO nanorod arrays[J]. *Solid State Commun*, 2005,

135(3): 179-182.

32 Zhang Junwen, Liu Yingliang, Zhang Jingxian, *et al.*. Defect luminescence of lanidide oxybromide[J]. Guangzhou Chemistry, 2005, 30(4): 1-3.

张俊文, 刘应亮, 张静娴, 等. 溴氧化镧的缺陷发光[J]. 广州化学, 2005, 30(4): 1-3.

33 Huang W M, Jiang P, Wei C Y, *et al.*. Low-temperature one-step synthesis of covalently chelated ZnO/dopamine hybrid nanoparticles and their optical properties[J]. J Mater Res, 2008, 23(7): 1946-1952.

栏目编辑: 张浩佳